

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/74827 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 71/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03910

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2000 (02.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 19 881.0 30. April 1999 (30.04.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK [DE/DE]; Böblinger Str. 72, D-70199 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen

[DE/DE]; Asternweg 11, D-73760 Ostfildern (DE).
HÄRING, Thomas [DE/DE]; Aixheimer Str. 21,
D-70619 Stuttgart (DE). ULLRICH, Andreas [DE/DE];
Braungartenweg 6, D-73734 Esslingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IL,
IN, JP, KR, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITES AND COMPOSITE MEMBRANES

(54) Bezeichnung: KOMPOSITE UND KOMPOSITMEMBRANEN

(57) Abstract: The invention relates to a composite or a composite membrane consisting of an ionomer and of an inorganic optionally functionalized phyllosilicate. The isomer can be: (a) a cation exchanger polymer; (b) an anion exchanger polymer; (c) a polymer containing both anion exchanger groupings as well as cation exchanger groupings on the polymer chain; (d) a blend consisting of (a) and (b), whereby the mixture ratio can range from 100 % (a) to 100 % (b). The blend can be ionically and even covalently cross-linked. The inorganic constituents can be selected from the group of the phyllosilicates or tectosilicates. The use of bentonites and zeolites are generally preferred in special montmorillonite. The mixture ratio isomer:bentonite ranges from 99:1 to 30:70. The invention also relates to the application of the composites/composite membranes: as proton conductors in membrane fuel cells (H₂ fuel cells PEFC, direct methanol fuel cells DMFC) at temperatures greater than 100 °C; in (electro)membrane separation methods such as dialysis, diffusion dialysis, gas separation, pervaporation, perstraction and in microfiltration and ultrafiltration, particularly due to their antifouling properties, and; as catalytic membranes in catalytic membrane reactors.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Komposit oder ein Kompositmembran aus einem Ionomeren und einem anorganischen gegebenenfalls funktionalisierten Schichtsilikat. Dabei kann das Ionomer sein: (a) ein Kationenaustauscherpolymer; (b) ein Anionenaustauscherpolymer; (c) ein Polymer, das auf der Polymerkette sowohl Anionenaustauschergruppierungen als auch Kationenaustauschergruppierungen enthält; (d) ein Blend aus (a) und (b), wobei das Mischungsverhältnis von 100 % (a) zu 100 % (b) reichen kann. Der Blend kann ionisch und noch kovalent vernetzt sein. Dabei kann die anorganische Komponente aus der Gruppe der Schicht- oder Gerüstsilikate sein. Allgemein sind die Bentonite und Zeolithe, im Speziellen Montmorillonit bevorzugt. Das Mischungsverhältnis Ionomer/Bentonit reicht dabei von 99/1 zu 30/70. Desweiteren ist Gegenstand dieser Erfindung die Anwendung der Komposites/Kompositmembranen: als Protonenleiter in Membranbrennstoffzellen (H₂-Brennstoffzellen PEFC, Direktmethanolbrennstoffzellen DMFC) im Temperaturbereich über 100 °C; in (Elektro)membrantrennverfahren wie Dialyse, Diffusionsdialyse, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion und in Mikro- und Ultrafiltration insbesondere wegen ihrer Antifoulingseigenschaften; als katalytische Membranen in Katalysator-Membran-Reaktoren.

WO 00/74827 A2

Komposite und Kompositmembranen

Stand der Technik

Ionomermembranen finden Verwendung in vielen Prozessen, so zum Beispiel in Membranbrennstoffzellen, in der Elektrodialyse, in der Diffusionsdialyse, in der Elektrolyse (PEM-Elektrolyse, Chlor-Alkali-Elektrolyse) oder bei elektrochemischen Prozessen.

Nachteil der verfügbaren Membranen ist jedoch, daß ihre Protonenleitfähigkeit im Temperaturbereich über 100°C in den meisten Fällen aufgrund Membranaustrocknung stark abnimmt. Der Temperaturbereich über 100°C ist jedoch für die Brennstoffzellenanwendung von Ionomermembranen sehr interessant, da über 100°C die Temperatursteuerung der Brennstoffzelle stark vereinfacht ist und die Katalyse der Brennstoffzellenreaktion wesentlich verbessert ist (Überspannungen verringert, keine CO-Beladung mehr, die den Katalysator vergiften könnte).

Nur wenige Beispiele für Membranen, die auch über 100°C noch eine gute Protonenleitfähigkeit aufweisen, sind aus der Literatur bekannt, so zum Beispiel Poly(phenylene) mit Carbonyl-1,4-phenylen-oxyphenyl-4-Sulfonäure-Seitengruppen. Die Protonenleitfähigkeit dieser Membranen nimmt jedoch oberhalb 130°C auch stark ab, und der Grund für die gute Protonenleitfähigkeit zwischen 100°C und 130°C ist auch nicht klar.

Die Leitung der Protonen basiert auf dem Grotthus-Mechanismus, nach dem in sauren Medien Protonen, in alkalischen Lösungen Hydroxylionen als Ladungsträger auftreten. Es besteht eine über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzte Struktur, die den eigentlichen Ladungstransport ermöglicht. Das bedeutet, daß das in der Membran vorhandene Wasser eine tragende Rolle beim Ladungstransport spielt: Ohne dieses zusätzliche Wasser findet in diesen kommerziell erhältlichen Membranen kein nennenswerter Ladungstransport durch die Membran mehr statt, sie verliert ihre Funktion. Andere, neuere Entwicklungen, die anstelle des Fluorkohlenwasserstoffgerüsts mit Phosphatgerüsten arbeiten, benötigen ebenfalls Wasser als zusätzlichen Netzbildner (*Alberti et. al., SSPC9, Bled, Slowenien, 17.-21.8.1998, Extended Abstracts, S. 235*). Die Zugabe kleinster SiO₂-Partikel zu o.g. Membranen (*Antonucci et. al., SSPC9, Bled, Slowenien, 17.-21.8.1998, Extended Abstracts, S. 187*) führt zwar zu einer Stabilisierung der Protonenleitung bis 140 °C, allerdings nur unter 4,5 bar Druck Betriebsbedingungen. Ohne erhöhten Arbeitsdruck verlieren auch diese Membranen oberhalb 100 °C ihr Wassernetzwerk und trocknen aus.

Ein wesentlicher Nachteil aller o. g. Membrantypen ist daher, daß sie selbst unter optimalen Betriebsbedingungen nur für Anwendungstemperaturen bis max. 100 °C geeignet sind.

In gleicher Weise wie oben genannt haben Denton et al. (US 6,042,958) Komposite aus ionenleitenden Polymeren und porösen Substraten hergestellt. Als silikatische Komponenten wurden hier Glas, Keramik oder Silica verwendet. In den angeführten Beispielen wurde auch hier nicht über die Betriebstemperatur von 80°C hinausgegangen.

In der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) ist zwar ausreichend Wasser vorhanden, jedoch führt der Durchtritt von Methanol durch die Membran zu einem erheblichen Leistungsabfall.

Stellt man nun Komposite aus sulfonierten Polyaryletheretherketonmembranen (EP 0574791 B1) oder sulfoniertem Polyethersulfon und Silica her, so quillt die Membran bei einer Kationenaustauserkapazität von 1,5 [meq/gr] so stark auf das sie letztendlich zerstört wird.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Komposite und der daraus hergestellten Membranen ist die Einlagerung der einer organischen Komponente, insbesondere von protonierten Stickstoffbasen in die Kavitäten der Schichtsilikate, was eine Vernetzungskomponente darstellt, wenn die Base an einem Polymerbackbone sich befindet.. Desweiteren ermöglicht die gezielte Einlagerung von Kationen oder Metallhydroxiden mit nachfolgender Umsetzung zu den entsprechenden Metalloxiden die lewissauren Eigenschaften und Größe der Kavitäten der Membranen in einem weiten Bereich zu variieren. Die Schichtsilikate lassen sich darüber hinaus funktionalisieren, so daß sie mit Ionomeren in die sie eingebettet sind entweder wechselwirken oder das sie umgebende Medium gemäß ihrer funktionelle Gruppe beeinflussen.

Schichtsilicate (Tonmineralien) haben einige interessante Eigenschaften:

- sie sind in der Lage, Hydratwasser bis 250°C zu halten.
- in diese Stoffe können zusätzlich Metallkationen und Metalloxide eingelagert werden, wodurch eine intrinsische Protonenleitfähigkeit induziert wird nach dem allgemeinem Schema:
$$M^{n+}(H_2O) \rightarrow (M-OH)^{(n-1)+} + H^+ \quad [\text{Zeolite, clay and heteropoly acid in organic reactions, Y.Izumi, K.Urabe, M.Onaka; 1992; Weinheim, VCH-Verlag, S.26}].$$

3

- die Schichtsilicate, die lewissaure Kavitäten aufweisen, können durch Säure-Base-Wechselwirkung mit den basischen Gruppen von basischen Polymeren interkalieren [Kunststoffnanokomposite, Symposium: Von der Invention zur Innovation, Publikation zum Symposium des Fonds der Chemischen Industrie am 6.Mai 1998 in Köln].

Aufgrund dieser Eigenschaft wurden bereits einige Typen von Schichtsilicat/Polymer-Komposites synthetisiert. So haben Mühlhaupt et al. Komposites aus Montmorillonit und Polypropylen, Montmorillonit und Polyamid, und Montmorillonit und Plexiglas hergestellt. Bei diesen Komposites wird z.B. das Plexiglas durch die Mischung mit Montmorillonit schwerentflammbar, da die eingemischten Schichtsilicate Barrieren für die bei der Verbrennung entstehenden Pyrolysegase darstellen.

4. Aufgabe der vorliegenden Erfindung:

Ausgehend von diesem Stand der Technik war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Komposite bereitzustellen, die eine hohe Ionenleitfähigkeit (insbesondere Protonenleitfähigkeit), bei gleichzeitig begrenzter Quellung besitzen und eine Betriebstemperatur in Elektrochemischen Zellen von mehr als 100°C ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein ionenleitender Komposit, enthaltend eine Säure und/ oder eine organische Base und ein Schichtsilikat, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Säure-Base Anteils zu 1 bis 99 Gew.% und das Schichtsilikat zu 99 bis 1 Gew.% enthalten ist.

Erfindungsbeschreibung (Produktbeschreibung)

(a) Die Säure kann sein

ein Kationenaustauscherpolymer (mit den Kationenaustauschergruppen $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Kationenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Kationenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein. Im allgemeinen liegt die Ionenaustauscherkapazität zwischen 0,1 und 12 Milliäquivalent pro Gramm. Im Besonderen zwischen 0,3 und 8 Milliäquivalent pro Gramm. Speziell zwischen 0,5 und 2 Milliäquivalent pro Gramm. Besonders bevorzugt als Backbone sind dabei Thermoplasten.

(b) Die Säure kann auch eine organische oder anorganische niedermolekulare Säure sein. Für den anorganischen Fall ist besonders bevorzugt die Schwefelsäure und die Phosphorsäure. Für den organischen Fall kommen alle niedermolekularen Säuren in Betracht die Sulfonsäuren oder Carbonsäuren sind. Speziell alle Aminosulfonsäuren und als ihre Vorläufer die Aminosulfochloride.

(c) Die Base kann sein

ein Anionenaustauscherpolymer (mit den Anionenaustauschergruppen $-\text{NR}_3^+$ ($\text{R}=\text{H}$, Alkyl, Aryl), Pyridinium PyrR^+ , Imidazolium ImR^+ , Pyrazolium PyrR^+ , Triazolium TriR^+ und andere organische basische aromatische und/oder nichtaromatische Gruppierungen ($\text{R}=\text{H}$,

Alkyl, Aryl), wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Anionenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Anionenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein. Die Anionenaustauscherkapazität liegt dabei im allgemeinen zwischen 1 und 15 Milliäquivalent pro Gramm. Im Besonderen zwischen 3 und 12 Milliäquivalent je Gramm und im Besonderen zwischen 6 und 10 Milliäquivalent pro Gramm. Als Backbone werden wieder alle Thermoplasten bevorzugt besonders Polysulfon, Polyetheretherketon, Polybenzimidazole und Polyvinylpyridin.

(d) Die Base kann eine organische oder anorganische niedermolekulare Base sein. Als organische niedermolekulare Base sind alle Guanidinderivate besonders bevorzugt.

(e) Die funktionelle Gruppe der Säure und der Base können sich im selben Molekül befinden. Dieses Molekül kann niedermolekular oder hochmolekular sein. Ist es ein Polymer, dann befinden sich auf der Polymerkette sowohl Anionenaustauschergruppen aus (c) als auch Kationenaustauschergruppen aus (a).

(f) Die genannten Säuren und Basen von (a) bis (e) können im Komposit gemischt sein. Jedes Mischungsverhältnis kann dabei angenommen werden. Der Blend kann dabei zusätzlich zur ionischen Vernetzung noch kovalent vernetzt sein.

(g) Ist sowohl die Säure als auch die Base niedermolekular so ist zusätzlich noch ein unmodifiziertes Polymer im Komposit enthalten.

(h) Der anorganische aktive Füllstoff ist ein Schichtsilikat auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

6

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten

Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström.

Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, in welches das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

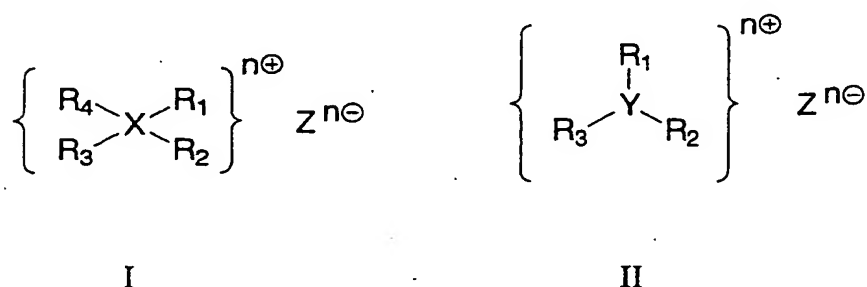
Der Austausch der Metallionen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen. Die Menge der austauschbaren Metallionen wird üblicherweise in Milliäquivalent (meq) pro 1 g Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schichtsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

7

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff,

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für ein Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

8

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendierungsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminosulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminosulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen.

Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf.

9

Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspendiermittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu weiterverarbeitet werden. Erfindungsgemäß werden die Polymere, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Verfahren zur Herstellung der Komposite

Die vorliegende Erfindung betrifft desweiteren ein Verfahren zur Herstellung der Kompositmembranen.

Im Folgenden werden Verfahrenbeispiele zur Herstellung von protonenleitenden Kompositen mit hoher Protonenleitfähigkeit beschrieben.

1) Ein Aminoarylsulfochlorid wird in Tetrahydrofuran gelöst. Danach wird eine entsprechende Menge Montmorillonit K10 hinzugegeben. Der Montmorillonit ist protonenausgetauscht und getrocknet. Danach wird mehrere Stunden gerührt. Die Rührzeit ist abhängig von der Molekülgröße des Aminoarylsulfochlorides und dem Verhältnis der Aminogruppe zur Kationenaustauscherkapazität des Montmorillonites. Während des Rührvorganges interkaliert die Aminogruppe in die Kavitäten des Montmorillonites. Zu der Suspension gibt man nun in Tetrahydrofuran gelöstes sulfochloriertes Polysulfon. Der Sulfochloridgehalt des Thermoplasten beträgt ca. 0,5 Gruppen je Wiederholungseinheit. Die Suspension wird gerührt, vorsichtig entgast und zu einem Film auf einer Glasplatte ausgerackelt. Bei Raumtemperatur läßt man das Tetrahydrofuran (THF) abdampfen. Der Gehalt an Montmorillonit wird so gewählt, daß er zwischen 5 und 10 Gew.% des hinzugegeben sulfochloriertem Polysulfon liegt. Ist der Film vollständig getrocknet wird er in demineralisiertem Wasser abgelöst und danach in 10% Salzsäure bei 90°C nachbehandelt.

Hierbei werden die Sulfochloridgruppen hydrolysiert und zu Sulfonsäuregruppen umgesetzt. Die erhaltene Membran wird noch in 80-90°C heißem Wasser nachbehandelt, bis keine Salzsäure mehr nachweisbar ist.

Sulfochloriertes Polysulfon mit 0,5 Gruppen SO_2Cl je Wiederholungseinheit entspricht nach der Hydrolyse einer Kationenaustauscherkapazität von 1,0 Milliäquivalent je Gramm. Durch die zusätzlichen Sulfonsäuregruppen aus dem Aminoarylsulfochlorid steigt die Kationenaustauscherkapazität entsprechend ihrer Menge erheblich an und ist nicht wasserlöslich. Bei gleicher Kationenaustauscherkapazität ist ausschließlich sulfoniertes Polysulfon wasserlöslich.

2) Sulfoniertes Polyetheretherketon mit einer Kationenaustauscherkapazität (IEC) von 0,9 Milliäquivalent je Gramm wird in heißem ($T > 80^\circ\text{C}$) N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst. Die sulfochlorierte Form ist bei diesem Gehalt nicht in THF löslich. Polymere Sulfonsäuren und ihre Salze sind nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil in THF löslich. Zu dieser Lösung gibt man nun eine Suspension von Montmorillonit K10 in NMP, der beladen ist mit einer Aminosulfonsäure. Die Sulfonsäuregruppen liegen dabei an der Oberfläche, während die Aminogruppen sich in den Kavitäten des Montmorillonit befinden. Die Zusammensetzung der Suspension ist wieder so gewählt, daß der Feststoffgehalt zwischen 2 und 20% Gew. des Polymergehaltes beträgt. Er ist davon abhängig für welchen Einsatzbereich die Membran benötigt wird. Die Suspension wird wieder wie oben zu einer Membran verarbeitet. Das Lösungsmittel wird im Trockenschrank bei einer Temperatur zwischen 80°C und 150°C abgedampft. Die Membran wird von der Glasplatte abgelöst und in demineralisiertem Wasser für 12 Stunden bei 90°C nachbehandelt.

3) Sulfochloriertes Polysulfon und aminiertes Polysulfon werden in THF gelöst. Danach wird 10% Gew. Montmorillonit K10 (getrocknet und in protonierter Form) hinzugegeben. Die Suspension wird gerührt, entgast und wie oben zu einer Membran verarbeitet. Die Membran wird nach dem Ablösen von der Glasplatte in verd. HCl bei 80°C nachbehandelt, dabei hydrolysiert die Sulfochloridgruppe wieder zur Sulfonsäure. Danach wird die Membran wieder in demineralisiertem Wasser weiterbehandelt bis die gesamte Salzsäure aus der Membran entfernt ist.

Es wurden nun überraschende Eigenschaften der erfindungsgemäßen Komposite festgestellt:

//

- die Komposites weisen auch bei Temperaturen von weit über 100°C hervorragende Ionenleitfähigkeiten auf. Speziell die Protonenleitfähigkeiten der Komposites sind in diesem Temperaturbereich noch sehr gut, was zum einen auf die wasserspeichernden Eigenschaften der Tonmineralien und zum anderen auf eine Eigenprotonenleitfähigkeit der Tonmineralien zurückzuführen ist. Die guten Protonenleitfähigkeiten erlauben den Einsatz dieser Komposites in Membranbrennstoffzellen im oben angeführten Temperaturbereich.
- durch die Kavitäten bildenden Silikate wird die chemische, mechanische und thermische Stabilität der Kompositmembranen signifikant erhöht, da die Polymermoleküle und die Tonmineralien bzw. Zeolithe in den Kavitäten miteinander wechselwirken können. Insbesondere basische Polymere und basische Polymerkomponenten enthaltende Ionomerblends können durch Wechselwirkung der basischen Gruppen in die lewissauren Kavitäten der Silicate intercalieren, wodurch eine ionische Vernetzung zwischen dem sauren Silikat und der basischen Polymerkette gebildet wird, die je nach System pH-unabhängig ist, was zu einer Erhöhung der mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität beiträgt, insbesondere wenn die Kompositmembranen in stark saurem oder stark basischem Medium eingesetzt werden.
- beim Einsatz in DMFC zeigen die erfindungsgemäßen Kompositmembranen eine verringerte Methanolpermeabilität und Gasquerdiffusion über die Membran. Dabei kann die Methanolpermeabilität und Permeaselektivität der Membran gezielt eingestellt werden durch:
 - die Art des Schicht-/ Gerüstsilikates;
 - den Massenanteil des Silikats im Komposit;
 - gezielten Einbau von Spacermolekülen und bifunktionellen Molekülen in die silikatischen Kavitäten. Die Art und Stärke der Wechselwirkung der Spacermoleküle mit den Permeatmolekülen hängt dabei von der Art ihrer nach außen zeigenden funktionellen Gruppen und von der Art der funktionellen Gruppen der Permeatmoleküle ab. Man koppelt z.B. eine Aminosulfonsäure oder Aminocarbonsäure mit der Aminfunktion im Austausch gegen Alkalibentonit an die Bentonitoberfläche. Die zweite funktionelle Gruppe steht für die Reaktion mit Polymeren oder in Elektromembranverfahren zum Protonentransport zur Verfügung.
- die erfindungsgemäßen Membranen weisen gegenüber herkömmlichen Ionomermembranen ein stark verringertes Fouling (mikrobieller Angriff der Ionomermembranen durch Pilze und Bakterien) auf, und dies bereits bei Gehalten von 2-5% des Silikats (Montmorillonit) in der Ionomermembran. Für diese Eigenschaft sind die im

Komposit eingemischten Tonmineralien verantwortlich. Es ist schon lange bekannt, daß Tonmineralien dadurch als Bodenverbesserer wirken, daß sie den mikrobiellen Abbau, insbesondere durch Pilze stark verlangsamen. Es ist überraschend, daß diese Eigenschaft der Tonmineralien auch in tonmineralhaltigen Membranen zum Tragen kommt. Wegen dieser Eigenschaft der erfindungsgemäßen Komposites ist ihre Anwendung in Membrantrennverfahren im Wasser- und Abwasserbereich möglich und auch in jeder weiteren oxidierenden Umgebung, die beispielsweise Hydroxylradikale und/ oder Wasserstoffperoxid enthält.

- die katalytischen Eigenschaften der silicatischen Lewissäuren, aus denen die erfindungsgemäßen Tonmineralien bestehen, können auch in den erfindungsgemäßen Komposites ausgenutzt werden.

Anwendungsbeispiele

1. Sulfoniertes Polyetheretherketon (Sulfonierungsgrad 70%) wird mit 5% Gew. Montmorillonit in DMAc gelöst und zu einer nach dem Abdampfen des Lösungsmittel 50µm dicken Membran gezogen. Diese Membran wird in Pilzkontaminiertes wässriges Medium gegeben. Es ist kein Pilzbefall feststellbar. Die Kontrolle ohne Montmorillonit wird stark bewachsen und angegriffen.

2. a) Sulfoniertes Polysulfon in der Salzform und Polyvinylpyridin wird in einem Verhältnis gemischt, daß man als Endkapazität 1 Milliäquivalent $[H^+]$ je Gramm Gesamtmischung erhält. Beide Polymere werden in DMAc gelöst und zu einer Membran verarbeitet.

Der spezifische Widerstand, der so erhaltenen Membran beträgt 33 [Ohm x cm].

b) Der gleichen Mischung wie in 2.a. wird zusätzlich noch 8 Gew.% aktivierter Montmorillonit zugesetzt und wie 2.a zu einer Membran verarbeitet. Der spezifische Widerstand beträgt 27,7 [Ohm x cm].

3. Polybenzimidazol in DMAc gelöst, wird einmal mit 10 Gew.% aktiviertem Montmorillonit versetzt und als Kontrolle ohne das Schichtsilikat. Beide Mischungen werden je zu einer Membran verarbeitet und Mittels Impedanzspektroskopie die Widerstände bestimmt.

Ohne das Schichtsilikat beträgt der Widerstand 588 [Ohm x cm] mit Schichtsilikat 276 [Ohm x cm]

Ansprüche

1. Protonenleitender Komposit enthaltend eine Säure und / oder eine organische Base und ein Schicht-/ Gerüstsilikat, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Säure-Base Anteils zu 1 bis 99 Gew.% und das Schicht-/ Gerüstsilikat zu 99 bis 1 Gew.% enthalten ist.

2. Verfahren zur Herstellung von Kompositen und Kompositblendmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eines Ionomers oder die Lösung der Vorstufe des Ionomers mit einem Schicht- oder Gerüstsilikat oder einer Mischung aus beiden gemischt wird und aus der erzeugten Suspension das Lösungsmittel verdampft wird.

Dabei kann das Ionomer sein:

(a) ein Kationenaustauscherpolymer (mit den Kationenaustauschergruppen $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Kationenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Kationenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder eine beliebige Mischung der Genannten sein.

(b) ein Anionenaustauscherpolymer (mit den Anionenaustauschergruppen $-\text{NR}_3^+$ ($\text{R}=\text{H}$, Alkyl, Aryl), Pyridinium PyrR^+ , Imidazolium ImR^+ , Pyrazolium PyrR^+ , Triazolium TriR^+ und andere organische basische aromatische und/oder nichtaromatische Gruppierungen ($\text{R}=\text{H}$, Alkyl, Aryl), wobei das Polymer nur mit einer der beschriebenen Anionenaustauschergruppen oder mit einer Mischung der beschriebenen Anionenaustauschergruppen modifiziert sein kann); das Polymer kann dabei unvernetzt oder kovalent vernetzt sein; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder eine beliebige Mischung der Genannten sein.

(c) ein Polymer, das auf der Polymerkette sowohl Anionenaustauschergruppierungen aus (a) als auch Kationenaustauschergruppierungen aus (b) enthält; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder eine beliebige Mischung der Genannten sein.

(d) ein Blend aus (a) und (b), wobei das Mischungsverhältnis von 100% (a) zu 100% (b) reichen kann. Der Blend kann dabei zusätzlich zur ionischen Vernetzung noch kovalent vernetzt sein; das Polymerrückgrat kann dabei ein Vinylpolymer, ein Arylhauptkettenpolymer, Polythiazol, Polypyrazol, Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder eine beliebige Mischung der Genannten sein;

Dabei kann die Vorstufe des Ionomers sein:

(a) die Vorstufe eines Kationenaustauscherpolymers

(a1) ein Polymer mit COHal-, CONR₂- oder COOR-Gruppen (R=H, Alkyl, Aryl, Hal=F, Cl, Br, I)

(a2) ein Polymer mit SO₂Hal-, SO₂NR₂- oder SO₂OR-Gruppen (R=H, Alkyl, Aryl, Hal=F, Cl, Br, I)

(a3) ein Polymer mit PO₃Hal₂-, PO₃(NR₂)₂- oder PO₃(OR)₂-Gruppen (R=H, Alkyl, Aryl, Hal=F, Cl, Br, I)

(b) die Vorstufe eines Anionenaustauscherpolymers (mit den Gruppen -NR₂ (R=H, Alkyl, Aryl), Pyridyl Pyr, Imidazolyl Im, Pyrazolyl Pyraz, Triazolyl Tri und/oder anderen organischen basischen aromatischen und/oder nichtaromatischen Gruppierungen (R=H, Alkyl, Aryl).

Dabei kann die anorganische Komponente ein Schichtsilikat oder ein Gerüstsilikat oder eine beliebige Mischung aus beiden sein. .

3. a) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Gruppe der Schichtsilikate (Phyllosilicate) die Gruppe der Bentonite allgemein und besonders die Montmorillonit/ Beidellit - Reihe, speziell Montmorillonit bevorzugt wird.

b) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß pillartierte Schichtsilikate verwendet werden.

4. a) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Gruppe der Gerüstsilikate (Tectosilicate), die Gruppe der Zeolithe allgemein und besonders Klinoptilolit bevorzugt wird.

b) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß pillartierte Gerüstsilikate verwendet werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß sowohl natürliche als auch synthetische Schichtsilikate verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Komponente Imidazol-, Vinylimidazol-, Pyrrazol-, Oxazol-, Cabazol-, Indol-, Isoindol-, Dihydrooxazol-, Isooxazol-, Thiazol-, Benzothiazol-, Isothiazol-, Benzoimidazol-, Imidazolidin, Indazol, 4,5-Dihydropyrazol, 1,2,3-Oxadiazol, Furazan, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,3-Benzotriazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Pyrrol, Anilin, Pyrrolidin- oder Pyrrazolgruppen enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ionomere Säure-Base-Blends (d) und das Tonmineral Montmorillonit, sowohl synthetisch als auch natürlichen Ursprunges bevorzugt werden und das es funktionalisiert ist.
8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ionomere Säure-Base-Blends (d) und als Zeolith Klinoptilolit bevorzugt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerrückgrat des sauren Polymers aus der Gruppe der Aryl-Hauptkettenpolymere ausgewählt ist. Die möglichen Bausteine der Aryl-Hauptkettenpolymere sind (Abb. a):

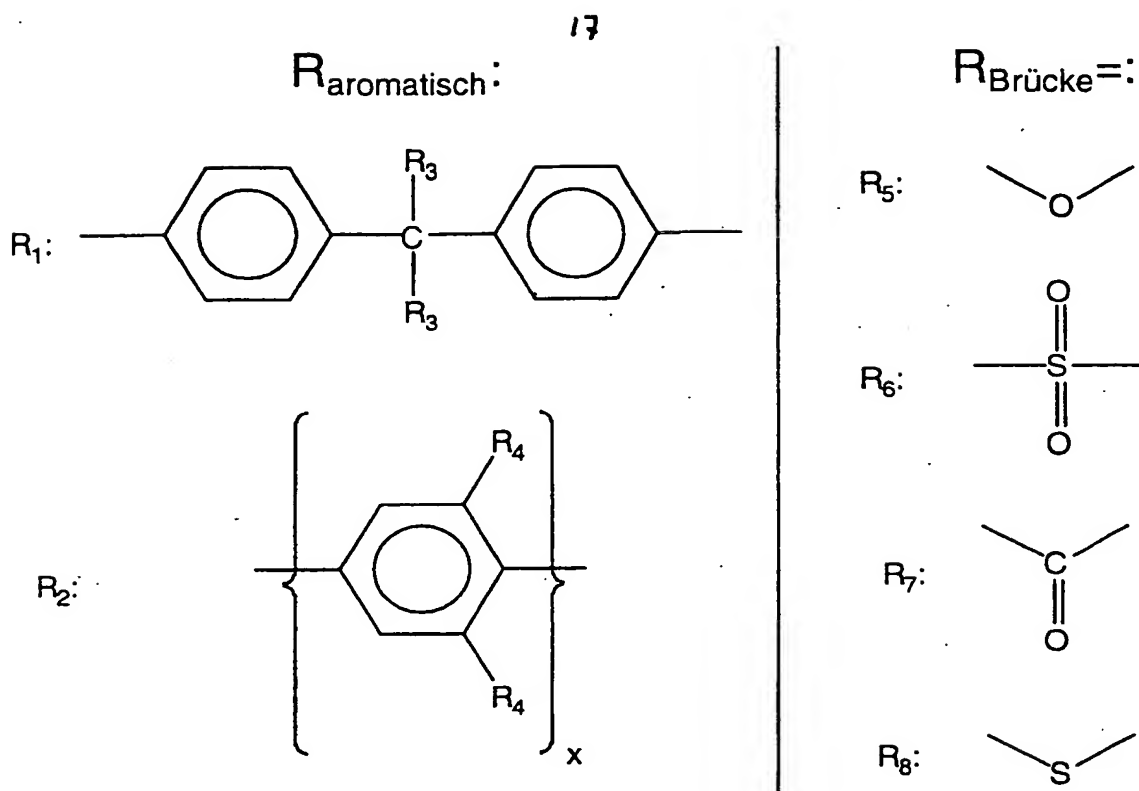


Abb. a: Bausteine von Arylhauptkettenpolymeren

Mögliche, aus den Bausteinen aus Abb. a zusammengesetzte Arylhauptkettenpolymere sind:

- Poly(etheretherketon) PEEK Victrex® $([R_5-R_2-R_5-R_2-R_7]_n; x=1, R_4=H)$,
- Poly(ethersulfon) PSU Udel® $([R_1-R_5-R_2-R_6-R_2-R_5]_n; R_2: x=1, R_4=H)$,
- Poly(ethersulfon) PES VICTREX® $([R_2-R_6-R_2-R_5]_n; R_2: x=1, R_4=H)$,
- Poly(phenylsulfon) RADEL R® $([(R_2)_2-R_5-R_2-R_6-R_2]_n; R_2: x=2, R_4=H)$,
- Polyetherethersulfon RADEL A® $([R_5-R_2-R_5-R_2-R_6]_n-[R_5-R_2-R_6-R_2]_m; R_2: x=1, R_4=H, \frac{n}{m}=0,18)$,
- Poly(phenylensulfid) PPS $([R_2-R_8]_n; R_2: x=1, R_4=H)$
- Poly(phenylenoxid) PPO $([R_2-R_5]_n; R_4=CH_3)$

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerrückgrat des basischen Polymers aus der Gruppe der Aryl-Hauptkettenpolymere (Abb. a) oder aus der Gruppe der Hetaryl-Hauptkettenpolymere ausgewählt ist. Die möglichen Bausteine der Hetaryl-Hauptkettenpolymere sind (Abb. b):

18

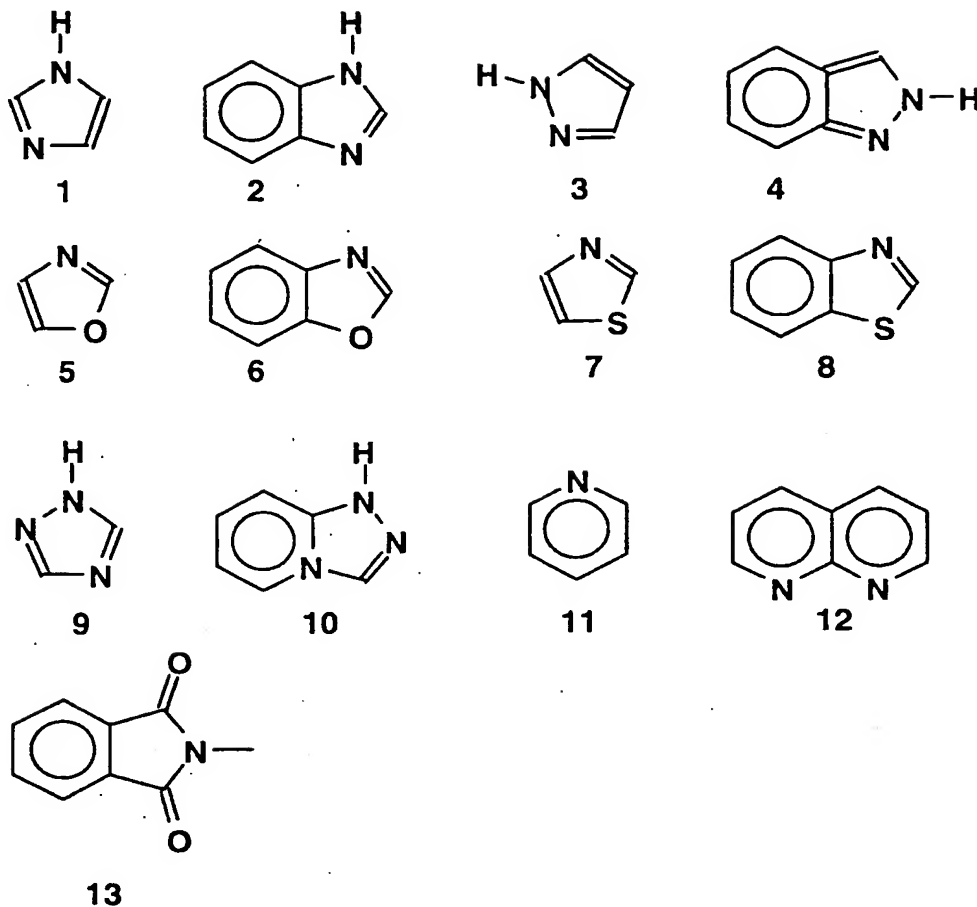


Abb. b: Bausteine von Hetarylpolymere (1 Imidazol, 2 Benzimidazol, 3 Pyrazol, 4 Benzpyrazol, 5 Oxazol, 6 Benzoxazol, 7 Thiazol, 8 Benzthiazol, 9 Triazol, 10 Benzotriazol, 11 Pyridin, 12 Bipyridyl, 13 Phtalsäureimid)

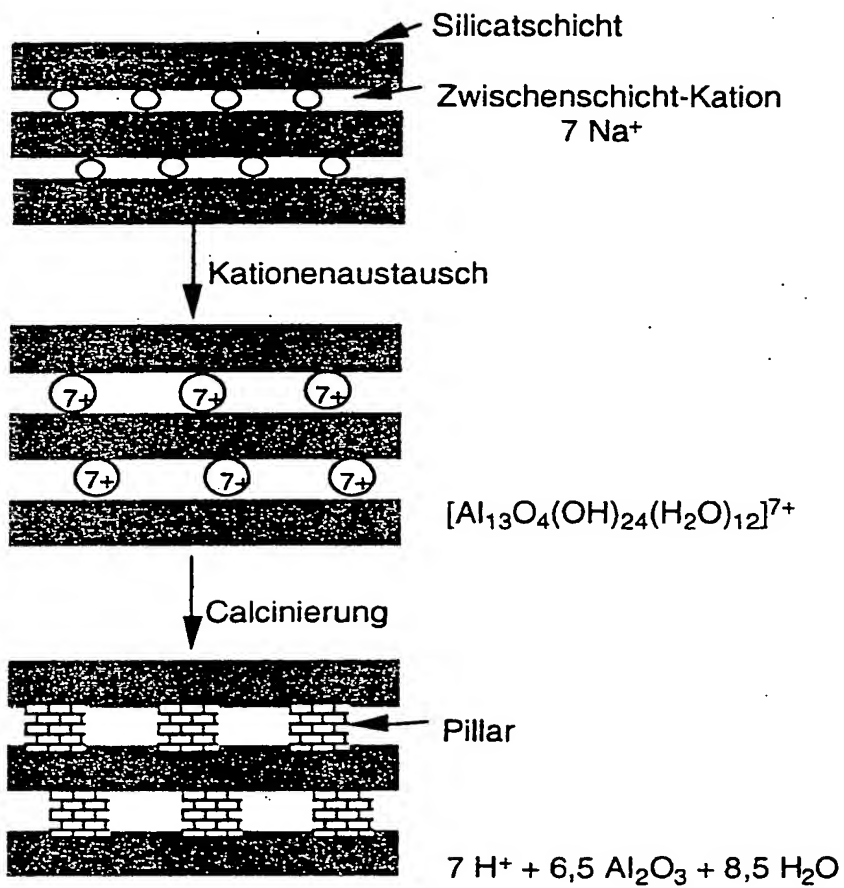
Als erfindungsgemäße Hetarylpolymere kommen folgende Polymere in Frage

- Polyimidazole, Polybenzimidazole
- Polypyrazole, Polybenzpyrazole
- Polyoxazole, Polybenzoxazole
- Polythiazole, Polybenzthiazole
- Polythiophene, Polybenzthiophene
- Polypyridine
- Polyimide

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Säure-Base-Blends saure Polymere aus Anspruch 9 (Abb. a) mit basischen Polymeren aus Anspruch 10 (Abb. b) und Anspruch 6 kombiniert werden.
12. Nicht ionisch leitende Komposite und Kompositblendmembranen, erhältlich aus den in den Ansprüchen 1 bis 11 verwendeten Grundpolymeren zu 20 bis 98 Gew.% und Schicht-/Gerüstsilikaten zu 2 bis 80 Gew.% zur Verwendung in Membran und Membrantrennverfahren.
13. Komposites und Kompositblendmembranen in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß sie in Membranbrennstoffzellen (H_2 -Brennstoffzellen oder Direktmethanolbrennstoffzellen) bei Temperaturen von $-40^\circ C$ bis $200^\circ C$ eingesetzt werden.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß Komposites und Kompositblendmembranen in (Elektro)membrantrennverfahren wie Dialyse, Diffusionsdialyse, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Mikro- Ultra- und Nanofiltration sowie in der Umkehrosmose eingesetzt werden.
15. Komposites und Kompositblendmembranen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß sie als katalytische Membranen oder in Membranreaktoren eingesetzt werden.
16. Komposit nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Beschichten von flächigen Gebilden, insbesondere Membranen, Folien und Elektroden.
17. Verfahren zur Herstellung eines Komposites nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Komponente und die erfindungsgemäße silikatische Komponente bei Temperaturen von $-40^\circ C$ bis $300^\circ C$ in einem Lösemittel oder gegebenenfalls lösemittelfrei miteinander in Kontakt gebracht werden.
18. Komposit enthaltend einen Protonenleiter nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17 mit einer Temperaturbeständigkeit bis $400^\circ C$.
19. Herstellung einer Komposit-Membran nach Anspruch 16 oder eines Komposites, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membran, die aus einem entsprechenden Blend oder allein aus einer der Komponenten aus den Ansprüchen 2, 6, 9, 10, und 11 besteht mit einer die silikatische Komponente enthaltenen Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei beschichtet wird.

20. Herstellung einer Komposit-Membran nach Anspruch 16 oder eines Komposites, dadurch gekennzeichnet, daß die silikatische Komponente mit einer Lösung oder Dispersion oder lösemittelfrei allein oder aus einem Gemisch der Komponenten aus den Ansprüchen 2, 6, 9, 10 und 11 beschichtet wird.
21. Herstellung eines Komposites dadurch gekennzeichnet, daß sie in Membran und (Elektro)membranverfahren wie Dialyse, Diffusionsdialyse, Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Mikro- Ultra- und Nanofiltration sowie in der Umkehrosmose eingesetzt werden.eingesetzt werden und stabil sind gegen mikrobiellen Abbau oder oxidativem Angriff.
22. Herstellung eines Komposites nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21 um die Permselektivität in den daraus hergestellten Membranen zu variieren.
23. Herstellung eines Komposites nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Komponente mit mindestens zwei verschiedenen basischen Komponenten gemischt wird. Wobei die basischen Komponenten hoch- oder niedermolekular sein können.
24. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die vorhergenannten Komposite zu Formteilen beliebiger Art verarbeitet werden.

Zeichnung 1/1



BEST AVAILABLE COPY